

11 JAN 2005

RO/KR 03/02550

RO/KR 25.11.2003

REC'D 09 DEC 2003
WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0083094
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 11월 21일
Date of Application NOV 21, 2003

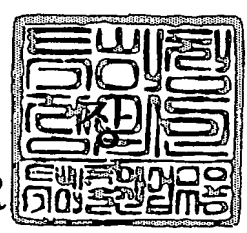
출원인 : 렉스피아 주식회사
Applicant(s) LUXPIA CO.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 11 월 25 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.11.21
【발명의 명칭】	테르븀 보레이트계 황색 형광체, 그 제조방법 및 그것을 채용한 백색 반도체 발광장치
【발명의 영문명칭】	Tb,B-BASED YELLOW PHOSPHOR, ITS PREPARATION METHOD, AND WHITE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE INCORPORATING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	럭스피아 주식회사
【출원인코드】	1-2001-000418-9
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	김원호
【포괄위임등록번호】	2003-056809-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이동열
【성명의 영문표기】	LEE,DONG YEOL
【주민등록번호】	730614-1905855
【우편번호】	618-320
【주소】	부산광역시 강서구 죽동동 540번지 11통 2반
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김은정
【성명의 영문표기】	KIM,EUN JOUNG
【주민등록번호】	790603-2951119
【우편번호】	695-903
【주소】	제주도 북제주군 애월읍 팍지리 1581-21
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	9 면	9,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	17 항	653,000 원
【합계】	691,000 원	
【감면사유】	중소기업	
【감면후 수수료】	345,500 원	

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 중소기업기본법시행령 제2조에 의한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류[사업자등록증 및 원천징수이행상황신고서 사본]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 테르븀 보레이트계 황색 형광체, 그 제조방법 및 그것을 채용하고 있는 백색 반도체 발광장치에 관한 것이다. 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체는 일반식 $(\text{Tb}_{1-x-y-z}\text{RE}_x\text{A}_y)_3\text{D}_a\text{B}_b\text{O}_{12}:\text{Ce}_z$, (식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이며, $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 < a < 5$, $0 < b < 5$)로 이루어져 있는 형광체이다. 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 반도체 발광소자와 상기 반도체 발광소자에 의해 방출되는 광의 일부를 흡수하여 상기 흡수광과 다른 파장의 광을 방출하는, 상기 황색 형광체를 포함하며, 상기 반도체 발광소자에 의해 방출되는 광과 상기 황색 형광체에 의해 방출되는 광의 조합에 의해 백색광을 구현한다. 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 연색성이 뛰어나고, 장시간 사용시에도 발광효율의 저하가 적다.

【대표도】

도 4

【색인어】

백색 반도체 발광장치, 테르븀 보레이트계 황색 형광체

【명세서】

【발명의 명칭】

테르븀 보레이트계 황색 형광체, 그 제조방법 및 그것을 채용한 백색 반도체 발광장치
{Tb,B-BASED YELLOW PHOSPHOR, ITS PREPARATION METHOD, AND WHITE SEMICONDUCTOR LIGHT
EMITTING DEVICE INCORPORATING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 채용하고 있는 리드타입 백색 반도체 발광장치의 개략적인 구성도 및 일부 확대단면도를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 채용하고 있는 리플렉터 사출구조타입의 표면실장형 백색 반도체 발광장치의 개략적인 구성도를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 채용하고 있는 PCB 타입의 표면실장형 백색 반도체 발광장치의 단면도를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체의 흡수스펙트럼 및 발광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체와 청색 LED를 조합한 백색 반도체 발광장치의 발광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 아연셀레늄계 적색 형광체의 흡수 스펙트럼 및 발광스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 보레이트계 황색형광체, 아연셀레늄계 적색형광체와 청색 LED를 조합한 발광다이오드에 의해 구현할 수 있는 색재현범위를 나타낸 색좌표이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

3, 10, 20 : LED칩 4, 11, 22 : 애노드 리드

5, 12, 21 : 캐소드 리드 6, 13, 23 : 형광체 코팅층

9, 17 : 리세스부 15, 26 : 몰딩층

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 12> 본 발명은 반도체 발광장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 테르븀 보레이트계 황색 형광체와 그 제조방법 및 이 황색 형광체를 채용함으로써 반도체 발광소자에 의해 방출되는 광의 일부를 흡수해서 흡수광과는 다른 파장의 광을 방출하고, 이들 광의 조합에 의해 순백색 또는 청백색 등의 백색계열의 광을 구현하는 반도체 발광장치에 관한 것이다.
- 13> 반도체 발광소자 (Light Emitting Diode: LED)는 PN 접합된 화합물 반도체로서, 전압을 가하면 전자와 정공의 결합으로 반도체의 밴드갭 (bandgap)에 해당하는 에너지를 빛의 형태로 방출하는 일종의 광전자소자 (optoelectronic device)이다.
- 4> GaN 계의 질화물 반도체 발광물질에 의해 고휘도의 청색 LED가 개발되어 LED의 풀 컬러화가 실현됨에 따라, LED는 표시장치의 표시소자 뿐만 아니라 조명용으로까지 그 사용범위가 확대되고 있다. 조명용 LED는 형광등 및 백열등과 같은 기존의 조명기구에 비해 약 10~15% 정도의 낮은 전력소모와 100,000시간 이상의 반영구적인 수명, 및 환경 친화적 특성 등을 지니고 있어서 에너지 소비 효율을 획기적으로 개선할 수 있다.
- 3> 반도체 발광소자가 조명용으로 응용되기 위해서는 LED를 이용하여 백색광을 얻을 수 있어야 한다. 백색 반도체 발광장치를 구현하는 방법에는 크게 3가지가 알려져 있다. 첫 번째 방법은

빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 내는 3개의 LED를 조합하여 백색을 구현하는 방법으로서, 발광물질로는 InGaN, AlInGaP 형광체를 이용한다. 이 방법은 단일 칩 위에 RGB의 3색 LED를 구성하여 백색 LED를 만드는 작업이 용이하지 않으며, 각각의 LED를 만드는 물질과 방식이 서로 다르고, 각각의 LED의 구동전압이 달라서 전류의 세기를 조절하기가 용이하지 않다. 두 번째 방법은 자외선 LED를 광원으로 이용하여 삼원색 형광체를 여기시켜 백색을 구현하는 방법으로서, InGaN/R,G,B 형광체를 발광물질로서 이용한다. 이 방법은 고전류하에서 사용될 수 있고, 색감을 개선시킬 수 있다. 그러나, 상기 두 방법은 현재 녹색 구현을 위한 물질의 개발이 만족스럽지 못하고 단파장인 청색 LED로부터 방출된 광이 장파장인 적색 LED에 흡수되어 전체 발광효율이 저하될 수 있다는 문제가 있다. 세 번째 방법은 청색 LED를 광원으로 사용하여 황색 형광체를 여기시킴으로써 백색을 구현하는 방법이며, 일반적으로 InGaN/YAG:Ce 형광체를 발광물질로서 이용한다.

- 16> 형광체를 이용하는 조명기구의 효율은 여기 광선 (exciting radiation)의 파장과 방출되는 광선의 파장의 차이가 작을수록 증가한다. 따라서, 형광체의 발광특성은 반도체 발광장치의 색상과 휘도의 결정에 매우 중요한 인자로 작용한다. 형광체는 일반적으로 결정성 무기화합물로 된 모체 (matrix)와 이러한 모체를 효과적인 형광물질로 전환시키는 작용을 하는 활성화제 (activator)로 되어 있으며, 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 전자가 여기상태로 되었다가 바닥상태로 되돌아가면서 주로 가시영역의 빛을 내는 물질이다. 상기 무기화합물 모체와 활성화제의 적절한 조합에 의해 방출광의 칼라가 조절될 수 있다.

- 17> 종래의 백색 반도체 발광장치로서 알려져 있는 것들의 예로는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

<18> 니치아 (Nichia) 사의 미국특허 5,998,925호 및 6,069,440호에는 질화물 반도체를 이용한 백색 반도체 발광장치로서, $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ ($0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k, i+j+k=1$)로 표시되는 질화물 반도체를 함유하는 청색발광소자와, 상기 청색발광소자에 의해 방출되는 광의 일부를 흡수하여 흡수광과 다른 파장의 광을 방출하는 YAG (Yttrium, Aluminium, Garnet) 계 가르넷 형광물질을 함유하는 황색 형광체를 포함하는 발광장치를 개시하고 있는데, 상기 YAG계 형광체로는, 제1형광체인 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-s}\text{Ga}_s)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 와 제2형광체인 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 \leq s \leq 1$, Re는 Y, Ga 및 La 중 적어도 하나이다)의 혼합물이 이용될 수 있다.

<19> 오스람 (Osram) 사의 미국특허 6,504,179에는 기존의 RGB 어프로치 (적색, 녹색 및 청색의 조합을 이용하는 방법) 및 BY 어프로치 (청색과 황색의 조합을 이용하는 방법)와는 달리 BYG 어프로치 (청색, 황색 및 녹색의 조합을 이용하는 방법)를 채용한 백색 조명장치가 개시되어 있다. 이 백색 조명장치는 광원으로서 300 nm 내지 470 nm 영역의 제1광을 방출하는 LED를 포함하며, 이 제1광은 제1광에 노출된 형광체에 의해 장파장의 광으로 전환된다. 이러한 전환을 돕는 물질로서 Eu-부활 칼슘 마그네슘 클로로실리케이트계의 녹색 형광체와 Ce-부활 희토류 가르넷계 황색 형광체가 이용되고, Ce-부활 희토류 가르넷계 황색 형광체로는 방출광 중 20% 이상이 620 nm 이상의 가시영역에 해당하는 광을 방출하는 $\text{Re}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (Re는 Y 및/또는 Tb이다)로 표시되는 형광체가 이용된다.

<20> 또한, 제너럴 일렉트릭 (General Electric)사의 미국특허 6,596,195호에는 근자외선 내지 청색 파장영역 (약 315 nm 내지 약 480 nm 영역)의 광에 의해 여기될 수 있으며 녹색 내지 황색 파장영역 (약 490 nm 내지 약 770 nm)의 광범위영역에서 에서 발광피크를 보이는 가시광선을 방출하는 형광체와 이를 채용한 백색 광원을 개시하고 있는데, 이 형광체는 가르넷 구조 (garnet structure)를 가지며, 일반식 $(\text{Tb}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Re}_y)_3\text{D}_2\text{O}_{12}$ (A는 Y, La, Gd 및 Sm 중에서 선택되며, Re

는 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중에서 선택되는 한 종류 이상이며, D는 Al, Ga, In 중에서 선택되는 한 종류 이상이며, A와 Re는 동일하지 않으며, x는 0 내지 0.5이고, y는 0.0005 내지 0.2이고, z는 4 내지 5이다)로 표시된다.

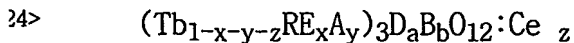
- 21> 전술한 바와 같은 종래의 백색 반도체 발광장치는 주로 UV 내지 청색 LED에 의해 YAG계의 황색 형광체를 여기, 발광시킴으로써, 혼색에 의해 백색을 구현하는 방식을 이용하고 있다. 그러나, YAG계의 황색 형광체의 경우 황녹색의 빛을 발광하게 되고, 이러한 문제를 해결하기 위해 이트륨과 알루미늄 자리에 다른 물질을 첨가함으로써 장파장 쪽으로 파장변화를 시키는 경우에는 발광휘도가 감소된다는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 22> 따라서, 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 주된 목적은 백색 발광장치의 발광 휘도 및 연색성을 향상시킬 수 있는 형광체, 그 제조방법 및 장시간 사용시에도 발광강도 및 발광효율의 저하나 색변화가 극히 적으면서, 색구현 범위가 넓은 백색 반도체 발광장치를 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- 23> 본 발명의 일면에 있어서, 하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계의 황색 형광체가 제공된다:



- 25> 식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전

형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

26> 상기 식에서, 바람직하기로는 $0 < x+y+z < 1$ 이며, 더욱 바람직하기로는 $0 < x+y+z < 0.5$ 이다.

27> 상기 식에서, 바람직하기로는, $4 \leq a+b \leq 7$ 이다.

28> 상기 황색 형광체는 약 420 nm 내지 480 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 530 nm 내지 570nm 범위에서 발광피크를 나타낸다.

29> 본 발명의 다른 면에 있어서, 알루미늄, 인듐, 및 갈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 화합물, 테르븀 함유 화합물, 세륨 함유 화합물 및 보론산을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무하여 액적을 형성하는 단계; 및 200 내지 1500 °C에서 상기 액적을 건조, 열분해시킨 후 800 내지 1800 °C에서 후열처리하는 단계를 포함하는, 테르븀 보레이트계 황색 형광체의 제조방법이 제공된다.

30> 본 발명의 또 다른 면에 있어서, 반도체 발광소자, 및 상기 반도체 발광소자에 의해 방출된 광의 일부를 흡수해서 흡수한 광의 파장과는 다른 파장을 가진 광을 방출하는 황색 형광체와 투명수지를 포함하는 형광체코팅층을 구비하며, 상기 황색 형광체가 세륨 부활 테르븀, 보론 및 양쪽성 전형원소를 함유하며, 상기 양쪽성 전형원소가 Al, In 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치가 제공된다.

- 31> 상기 반도체 발광소자의 발광 스펙트럼의 주요피크가 400 nm에서 530 nm의 범위에 있고, 상기 형광체의 주발광파장이 상기 반도체 발광소자의 주요피크 파장보다 긴 것이 바람직하다.
- 32> 상기 반도체 발광소자는 기판과, 기판상에 위치하는 질화물 반도체층을 포함한다. 상기 기판은 사파이어(Al_2O_3) 또는 실리콘카바이드(SiC)으로 형성되어 있으며, 상기 질화물 반도체층은 GaN, InGaN, AlGaN 또는 AlGaInN 반도체를 포함한다.
- 33> 상기 형광체 코팅층은 아연셀레늄 (ZnSe)계 적색 형광체를 더 포함할 수 있다.
- 34> 본 발명의 또 다른 면에 있어서, 리드 및 리드 상단에 리세스부를 포함하는 마운트 리드; 상기 리세스부에 위치하며, 그 양전극과 음전극이 금속와이어에 의해 각각 상기 마운트 리드의 리드에 연결되어 있으며, 청색광을 방출하는 LED 칩; 상기 LED 칩을 커버하도록 상기 리세스부내에 충진되어 있는 형광체코팅층; 및 상기 마운트 리드의 하부를 제외한 마운트 리드 부분과 상기 LED 칩 및 형광체코팅층을 밀봉하는 외장재를 구비하며, 상기 형광체코팅층이 투명수지와 상기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함하는, 리드형 백색 반도체 발광장치가 제공된다.
- 5> 본 발명의 또 다른 면에 있어서, 상부에 리세스부를 가지며, 금속단자가 장착된 케이싱; 상기 리세스부내에 장착되어 있으며, 그 양전극과 음전극이 금속와이어에 의해 각각 상기 금속단자에 연결되어 있으며, 청색광을 방출하는 LED 칩; 및 상기 LED 칩을 커버하도록 상기 리세스부내에 충진되어 상기 금속와이어를 매몰시키는 형광체코팅층을 구비하며, 상기 형광체코팅층이 투명수지와 상기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함하는, 표면 실장형 백색 반도체 발광장치가 제공된다.

- <36> 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 액정표시소자 (LCD)의 백라이트로 이용될 수 있다.
- <37> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <38> 본 발명에서 제공되는 황색 형광체는 세륨 부활 테르븀, 보론 및 양쪽성 전형원소를 함유하고 있으며, 상기 양쪽성 전형원소로는 Al, In, Ga 또는 이들의 혼합물이 이용된다.
- <39> 바람직하기로는, 본 발명의 황색 형광체는 하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 형광체이다.
- <40> $(\text{Tb}_{1-x-y-z}\text{RE}_x\text{A}_y)_3\text{D}_a\text{B}_b\text{O}_{12}:\text{Ce}_z$
- <41> RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.
- <42> 바람직하기로는 $0 < x+y+z < 1$ 이며, 더욱 바람직하기로는 $0 < x+y+z < 0.5$ 이다. 상기 식에서, 바람직하기로는, $4 \leq a+b \leq 7$ 이며, 보다 바람직하기로는 $4 \leq a+b \leq 6$ 이다. 또한, $0.05 \leq x < 0.3$, $0.05 \leq y < 0.25$, $0.005 \leq z < 0.015$ 인 것이 바람직하다.
- <43> 상기 일반식에서, x와 z이 상기 수치범위인 경우에 바람직한 발광효율을 얻을 수 있다. 또한, y가 상기 수치 범위인 경우에, Ce가 활성제로서 적절한 기능을 발휘할 수 있으며, 그 상한선을 벗어나는 경우에는 농도소광효과(quenching effect)에 따른 휘도저하가 발생될 수 있다. 상

기 황색 형광체는 약 420 nm 내지 480 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 530 nm 내지 570nm에서 발광피크를 나타낸다.

- <44> 상기 테르븀 보레이트계 황색 형광체는 형광체 제조방법으로서 통상적으로 이용되는 고상법, 액상법, 또는 기상법에 의해 제조될 수 있다.
- <45> 본 발명의 테르븀 보레이트계 형광체 분말의 제조 방법에 있어서, 형광체 모체를 구성하는 금속 화합물 및 상기 모체를 도핑하는 금속 화합물의 종류에 따라 수득되는 형광체의 구조가 달라질 수 있다. 이하, 형광체 제조방법에 대해 기상법의 예를 들어 상세히 설명하기로 한다.
- <46> 기상법에 따르면, 크게 세 단계를 거쳐 형광체가 제조된다: (1) 테르븀, 알루미늄, 세륨의 염 화합물 및 보론산을 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 전구체 용액을 분무장치에 투입하여 액적을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 액적을 분무열분해 장치를 이용하여 건조, 열분해 및 후열처리하는 단계.
- <47> <제 1 단계: 분무 용액의 조제>
- <48> 형광체 입자를 제조하기 위한 전구체 분무 용액을 제조함에 있어서 형광체 분말의 모체로서 테르븀 화합물, 알루미늄 화합물 및 붕소 화합물 등을 사용하며, 상기 모체를 도핑하기 위한 활성제로서 세륨 화합물이 사용된다. 상기 형광체 모체 금속 화합물들을 용해시키기 위한 용매로는, 예를 들어, 물 또는 알코올이 이용되며, 모체 금속 화합물로는 이들 용매에 쉽게 용해되는 질산염, 초산염, 염화물, 수화물 또는 산화물의 형태가 이용된다.
- <49> 상기 전구체 용액의 농도에 따라 형광체 입자의 크기가 결정되기 때문에 원하는 크기의 입자를 제조하기 위해서는 전구체 용액의 농도를 적절히 조절하며, 바람직하기로는 0.002 내지

3.0M의 범위로 조절한다. 상기 농도가 0.002M 미만인 경우에는 형광체 분말의 생산성이 저하되고, 3.0M 이상인 경우에는 용해도 문제로 인하여 전구체 용액을 분무하기가 어렵다.

<50> <제 2 단계: 액적의 분무>

<51> 전술한 바와 같은 방법으로 얻어진 전구체 용액을 분무장치에 투입하여 액적 형태로 분무시킨다, 상기 액적의 직경은 최종적으로 생성되는 형광체 입자의 크기를 고려하여 0.1~100 μm 범위를 가지는 것이 바람직하다. 상기 분무장치로는 초음파 분무장치, 공기노즐 분무장치, 초음파노즐 분무장치 등이 사용될 수 있다. 상기 초음파 분무장치를 이용하면 고농도에서 서브(sub) 마이크론 크기의 미세한 형광체 분말의 제조가 가능하고, 공기노즐과 초음파노즐을 이용하면 마이크론에서 서브마이크론 크기의 입자들을 대량으로 생산할 수 있다. 또한, 생성된 형광체 분말의 형태를 조절하기 위해서는 수 마이크론 크기의 미세 액적을 발생시킬 수 있는 초음파 액적 발생장치가 보다 적합하다.

<52> <제 3 단계: 형광체 분말의 생성>

<53> 상기 액적 발생장치로부터 생성된 미세 액적은 고온의 관형 반응기에서 형광체 입자의 전구물질로 전환된다. 이때, 반응 전기로의 온도는 전구체 물질들을 건조 및 열분해 시킬 수 있는 범위인 200 내지 1500 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다. 분무열분해 공정에서는 액적이 반응기를 통과하는 시간이 수초에 불과하기 때문에 형광체 입자들의 결정 성장이 충분히 이루어질 수 있도록 후열처리를 실시한다. 이때 후열처리는 800 내지 1800 $^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 1100 내지 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 20시간 동안 수행된다. 후열처리 공정에서의 온도는 형광체의 종류에 따라 그 적절한 온도가 달라질 수 있다.

- 54> 상기 테르븀 보레이트계 황색 형광체는 청색 LED에 의해 방출되는 광의 일부를 흡수하여 흡수한 광의 파장과는 다른 파장을 가진 광을 방출함으로써, 청색과 황색의 조합에 의해 백색의 구현을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체는 백색 반도체 발광장치에 이용될 수 있다.
- 55> 본 발명의 일실시예에 따른 백색 반도체 발광장치는, 광원으로서, 청색광을 방출하는 LED와, 상기 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함한다. 상기 광원으로서 이용되는 LED는 사파이어 또는 실리콘카바이드로 형성된 기판상에, 발광 스펙트럼의 주요피크가 400 nm에서 530 nm의 범위에 있는 GaN, InGaN, AlGaN 또는 AlGaInN로 표시되는 질화물 반도체를 포함한다. 상기 황색 형광체의 주발광파장이 상기 질화물 반도체의 주요피크 파장보다 긴 것이 바람직하다.
- 56> 본 발명의 백색 반도체 발광장치의 일태양에 있어서, 상기 황색 형광체는 상기 반도체 발광소자 상부에 위치하는 형광체코팅층에 투명수지와 혼합된 형태로 존재한다. 상기 투명수지로는 당해 기술분야에서 이러한 목적으로 이용되는 수지라면 어느 것이나 이용될 수 있으며, 바람직하게는 에폭시 수지 또는 실리콘 수지가 이용된다. 상기 형광체코팅층은 아연셀레늄계 적색 형광체를 더 포함할 수 있다. 아연셀레늄계 적색형광체의 혼합량은 상기 테르븀 보레이트계 형광체에 대해 1 내지 40중량%인 것이 바람직하며, 10 내지 20중량%인 것이 보다 바람직하다.
- 57> 패키징 공정에서 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 표면실장형이나 리드형으로 제조될 수 있는데, 이러한 패키징을 위한 재료로는 금속 스템, 리드 프레임, 세라믹, 인쇄회로기판 등이 있다. 패키징은 외부와의 전기적 접속, 외부로부터의 기계적, 전기적, 환경적 요인에 대한 보호, 열확산, 발광효율의 증대화, 지향성의 적정화 등을 위해 이루어진다.

<58> 리드형의 백색 반도체 발광장치의 예가 도 1에 도시되어 있다. 즉, 리드형 백색 반도체 발광장치는 리드 프레임 상부에 컵형상의 리세스부(9)를 가지며, 리세스부(9)에 LED 칩(3)과 형광체코팅층(6)을 포함하며, 상기 LED 칩(3)이 금속와이어(1, 2)에 의해 애노드리드(4)와 캐소드리드(5)에 연결된 구조로 되어 있고, 상기 애노드리드(4) 및 캐소드리드(5)의 일부가 외부로 노출된 채 무색 또는 착색 투광성 물질로 된 외장재(7)에 봉입되어 있다. 상기 리세스부(9)의 내측벽은 반사판으로 작용하며, 상기 형광체코팅층(6)은 황색 형광체 입자(8)와 투명 에폭시 수지 또는 실리콘을 포함한다.

<59> 도 2는 표면실장형의 일례로서 리플렉터 사출구조타입의 백색 반도체 발광장치를 도시한 것이다. 도 2에서, 백색 반도체 발광장치는 리세스부(17)가 상부에 형성되어 있는 케이싱(16)에 애노드리드와 캐소드리로 작용하는 금속단자(11, 12)가 장착되어 있는 구조로 되어 있다. 상기 LED칩(10)과 금속단자(11, 12)는 금속와이어(14)에 의해 각각 N형전극 및 P형전극에 접속되어 있다. 상기 리세스부내에 LED 칩(10)이 놓여 있고, 그 위로 투명수지와 황색 형광체 입자를 함유하는 형광체코팅층(13)이 위치하며, 그 위로 다시 상기 리세스부(17)의 상면과 동일면을 이루도록 몰딩층(15)이 위치하고 있어서, 금속와이어 등이 그 내부에 매립되어 외부로 노출되지 않는다. 상기 리세스부(17)의 내측벽은 반사판으로 작용하며, 상기 리세스부(17)는 사출성형 등의 방법으로 형성될 수 있다,

<60> 도 3은 PCB(Printed Circuit Board) 타입의 표면실장형 백색 반도체 발광장치의 일례를 도시한 것이다. 도 3에 도시된 바와 같이, PCB층(25) 상부에 상기 LED칩(20)이 놓여 있고, 애노드리드(22) 및 캐소드리드(21)가 금속와이어(24)에 의해 각각 LED칩(20)의 N형전극 및 P형전극에 접속되어 있다. 상기 LED 칩(20) 상부에 형광체코팅층(23)과 몰딩층(26)이 차례로 놓여

있다. 상기 형광체코팅층(23)은 투명수지와 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함한다.

- <61> 실장되는 LED칩의 높이가 100 μm 인 경우에 상기 황색 형광체코팅층의 두께는 상기 리세스부 바닥면으로부터 100 μm 내지 300 μm 범위, 즉 실장되는 LED칩 높이의 약 1배 내지 3배의 높이인 것이 바람직하며, 150 μm 내지 250 μm 범위의 높이인 것이 더욱 바람직하다. 충전 높이가 100 μm 미만일 때는 칩의 표면에 형광체가 도포되지 않아 백색의 구현이 어렵고, 300 μm 이상이면 형광체에 의한 광차단 및 감쇠로 반도체 발광장치의 발광특성이 감소하게 된다.
- <62> 상기 백색 반도체 발광장치에서 광원으로 이용되는 상기 LED 칩은 사파이어또는 실리콘 카바이드 기판상에 GaN, InGaN, AlGaInN 계열의 질화물 반도체를 포함한다.
- <63> 도 4는 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체의 흡수 스펙트럼 및 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡수스펙트럼은 400 nm 내지 470 nm 에서 높은 흡수 피크를 보여주고 있고, 발광스펙트럼은 약 530 nm에서 높은 발광피크를 보여주고 있다. 또한, 첨가제를 사용하지 않아도 짙은 황색광을 방출하는 특성을 보이므로 기존의 백색 발광소자에 사용되는 YAG:Ce계 형광체에서 나타나는 황녹색 빛의 발광과 관련하여 사용되는 첨가제로 인한 발광휘도의 감소 문제가 해결될 수 있다. 따라서, 청색 LED 칩을 이용한 백색구현 및 이 파장대를 에너지원으로 하는 응용분야에 본 발명의 테르븀 보레이트계 황색 형광체가 효과적으로 이용될 수 있다.
- <64> 도 5는 테르븀 보레이트계 황색 형광체와 청색 LED를 조합한 백색 발광다이오드의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 청색 LED 칩으로부터 발생된 기준광과 방출된 광의 일부를 황색 형광체가 흡수하여 여기됨으로써 방출되는 제2의 광이 조합되어 백색이 구현되는 것을 알 수 있다.

- <65> 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 황색 형광체 외에 아연셀레늄계의 적색 형광체를 더 포함할 수 있다. 바람직하기로는, 아연셀레늄계의 적색 형광체는 황색 형광체에 대해 1-40중량%의 양으로 혼합된다.
- <66> 도 6은 아연셀레늄계 적색 형광체의 흡수 스펙트럼 및 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡수스펙트럼은 400 내지 475 nm에서 높은 흡수 피크를 보여주고 있고, 발광스펙트럼은 620 nm 근방에서 높은 발광피크를 보여주고 있다. 따라서, UV 칩을 이용한 적색구현, 블루 칩을 이용한 핑크구현 및 이 파장대를 에너지원으로 하는 응용분야에서 아연셀레늄계 적색 형광체가 효과적으로 이용될 수 있다는 것을 알 수 있다.
- <67> 도 7은 보레이트계 황색형광체, 아연셀레늄계 적색형광체와 청색 LED를 조합한 발광다이오드에 의해 구현할 수 있는 색재현범위를 나타낸 색좌표이다. 420 내지 480 nm 범위의 블루 칩, 테르븀 보레이트계 황색형광체 및 아연셀레늄계 적색 형광체의 혼합비율을 조정함으로써, 표시된 영역내의 색좌표에 따른 색의 구현이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- <68> 따라서, 본 발명의 백색 반도체 발광장치는 청색 발광이 가능한 질화물 반도체를 포함하는 반도체 발광소자 상부에 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 조합시킴으로써, 반도체 발광소자로부터의 청색광과 그것에 의해 여기된 황색 형광체로부터의 황색광의 조합에 의해 백색을 구현할 수 있다.
- <69> 또한, 본 발명에 따른 테르븀 보레이트계 황색 형광체와 아연셀레늄계 적색 형광체를 채용한 백색 발광다이오드의 경우, 반도체 발광소자로부터 방출된 가시광대역의 고에너지광을 장시간 조사한 경우에도 발광색의 변화나 발광 휘도의 저하가 매우 적고 백색 및 청백색 구현이 가능하다.

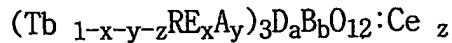
【발명의 효과】

<70> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 테르븀 보레이트계 황색 형광체는 청색광 파장영역대의 광을 방출하는 발광소자가 방출하는 광의 일부를 흡수하여 흡수광과는 다른 파장의 광을 방출하여 백색의 구현을 가능하게 하므로, 청색 영역대를 에너지원으로 하는 LED 응용분야에 적용될 수 있으며, 특히 발광 휘도 및 연색성이 우수하므로 LCD의 배면광원(back light)용으로 사용되기에 적합하다. 본 발명은 상술한 실시예에 한정되지 않으며, 첨부된 특허청구범위에 의해 정해지는 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 많은 변형이 가능함은 물론이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계의 황색 형광체:



식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 식에서, $0 < x+y+z < 1$ 이며, $4 \leq a+b \leq 7$ 인 것을 특징으로 하는 테르븀 보레이트계 황색 형광체.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 약 420 nm 내지 480 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 530 nm 내지 570 nm에서 발광피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 테르븀 보레이트계 황색 형광체.

【청구항 4】

알루미늄, 인듐, 및 갈륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하는 화합물, 테르븀 함유 화합물, 세륨 함유 화합물 및 보론산을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 천구체 용액을 분무하여 액적을 형성하는 단계; 및

200 내지 1500 ℃에서 상기 액적을 건조 및 열분해시킨 후 800 내지 1800 ℃에서 후열처리하는 단계를 포함하는, 테르븀 보레이트계 황색 형광체의 제조방법.

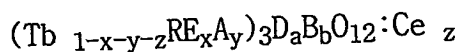
【청구항 5】

반도체 발광소자; 및

상기 반도체 발광소자에 의해 방출된 광의 일부를 흡수하여 흡수한 광의 파장과는 다른 파장을 가진 광을 방출하는 황색 형광체와 투명수지를 함유하는 형광체코팅층을 포함하며, 상기 황색 형광체는 세륨 부활 테르븀, 보론 및 양쪽성 전형원소를 함유하며, 상기 양쪽성 전형원소가 Al, In 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 형광체가 하기 일반식으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치:



식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

【청구항 7】

제5항에 있어서, 상기 황색 형광체가 약 420 nm 내지 480 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 530 nm 내지 570 nm에서 발광피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 8】

제5항에 있어서, 상기 반도체 발광소자가 기판과, 상기 기판상에 위치하는 질화물 반도체층을 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 9】

제10항에 있어서, 상기 기판이 사파이어 또는 실리콘카바이드인 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 10】

제8항에 있어서, 상기 반도체 발광소자의 질화물 반도체층이 GaN, InGaN, AlGaN 또는 AlGaInN계 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 11】

제5항에 있어서, 상기 형광체코팅층이 아연셀레늄계 적색 형광체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 아연셀레늄계 적색 형광체의 함량이 황색 형광체에 대하여 1-40 중량%인 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 13】

제5항에 있어서, 상기 형광체코팅층의 투명수지는 투명 에폭시 수지 또는 실리콘인 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

【청구항 14】

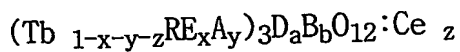
리드 및 리드 상단에 리세스부를 포함하는 마운트 리드;

상기 리세스부에 위치하며, 그 양전극과 음전극이 금속와이어에 의해 각각 상기 마운트 리드의 리드에 연결되어 있으며, 청색광을 방출하는 LED 칩;

상기 LED 칩을 커버하도록 상기 리세스부내에 충전되어 있는 형광체코팅층; 및

상기 마운트 리드의 하부를 제외한 마운트 리드 부분과 상기 LED 칩 및 형광체코팅층을 밀봉하는 외장재;를 구비하며,

상기 형광체코팅층이 투명수지와 하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함하는, 리드형 백색 반도체 발광장치:



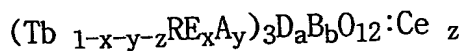
식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

【청구항 15】

상부에 리세스부를 가지며, 금속단자가 장착된 케이싱;

상기 리세스부내에 장착되어 있으며, 그 양전극과 음전극이 금속와이어에 의해 각각 상기 금속단자에 연결되어 있으며, 청색광을 방출하는 LED 칩; 및

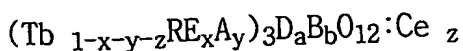
상기 LED 칩을 커버하도록 상기 리세스부내에 충전되어 상기 금속와이어를 매몰시키는 형광체코팅층을 구비하며, 상기 형광체코팅층이 투명수지와 하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함하는, 리플렉터사출구조타입의 표면실장형 백색 반도체 발광장치:



식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

【청구항 16】

PCB(Printed Circuit Board) 층 상부에 청색 LED 칩, 형광체 코팅층을 차례로 포함하며, 상기 형광체 코팅층이 하기 일반식으로 표시되는 테르븀 보레이트계 황색 형광체를 포함하는, PCB 타입의 표면실장형 백색 반도체 발광장치:



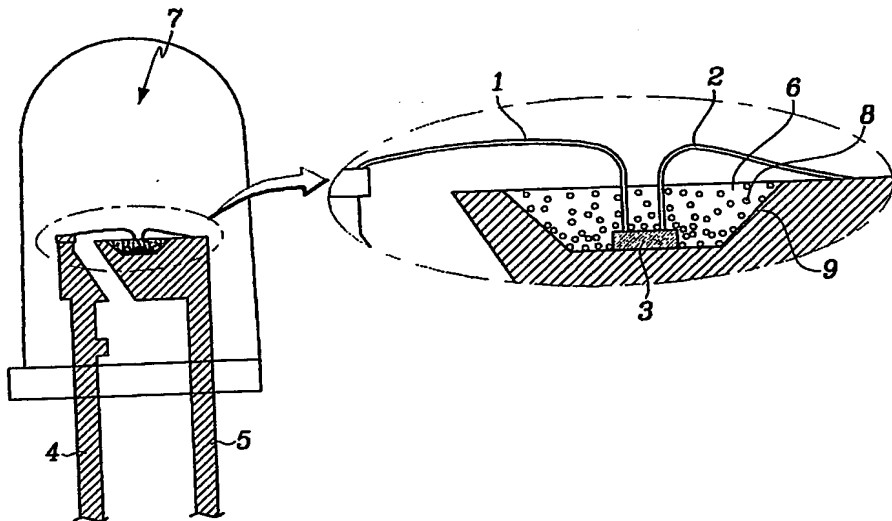
식에서, RE는 희토류 원소로서 Y, Lu, Sc, La, Gd, Sm, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, A는 전형원소의 금속 원소로서 Li, Na, K, Rb, Cs 및 Fr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이고, D는 전형원소의 양쪽성 원소로서 Al, In 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x < 0.5$ 이고, $0 \leq y < 0.5$ 이고, $0 < z < 0.5$ 이고, $0 < a < 5$ 이고, $0 < b < 5$ 이다.

【청구항 17】

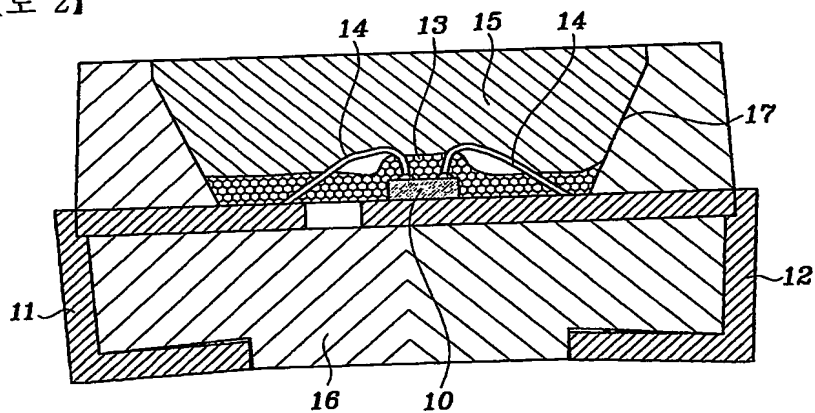
제5항 내지 13항 중 어느 한 항에 따른 백색 반도체 발광장치를 배면광원으로 채용한 액정표시소자.

【도면】

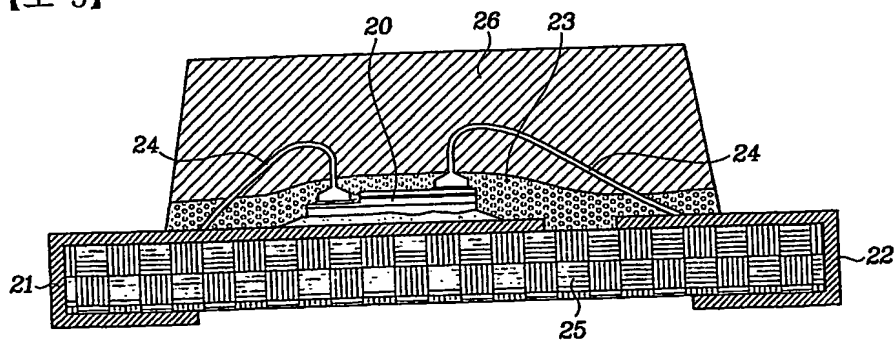
【도 1】



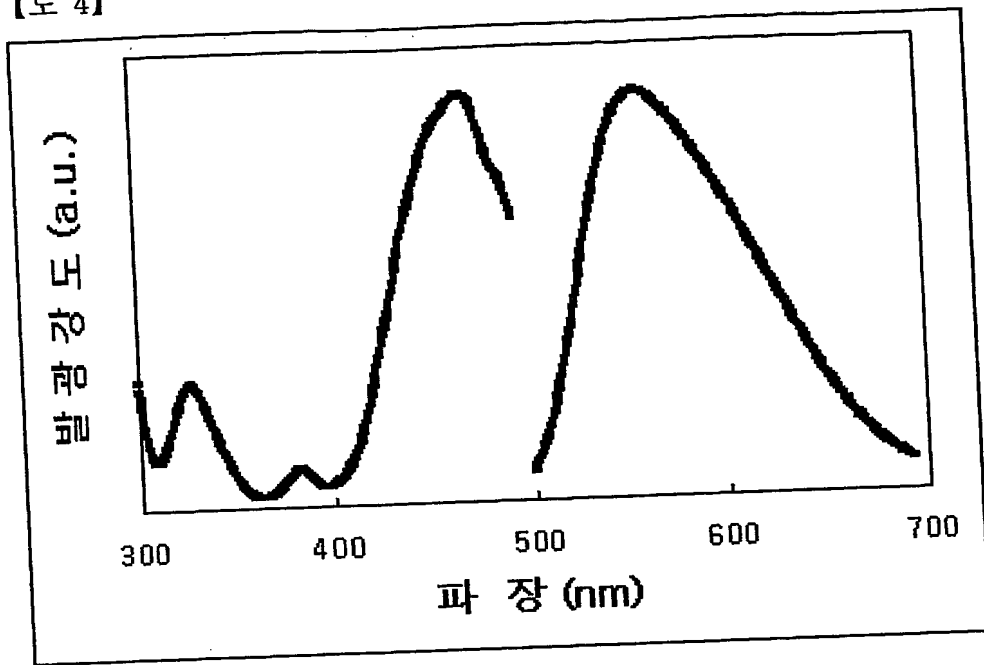
【도 2】



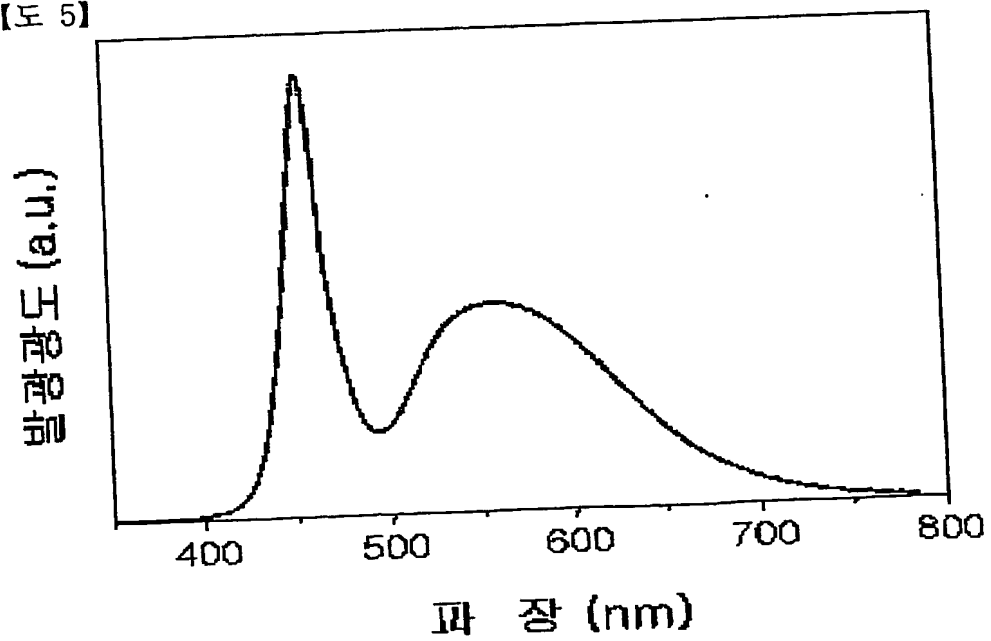
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

